تأثیر پارامترهای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، راندمان جریان کاتدی، سختی و مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni*

مهشید تفرشی[۱]   سعیدرضا اله‌کرم[۲]   حسن فرهنگی[۳]

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های آلیاژی روی-نیکل از طریق آبکاری الکتریکی در حمام سولفاتی اسیدی رسوب گذاری شدند. تاثیر پارامترهای آبکاری بر ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، میکروسختی و راندمان جریان کاتدی بررسی شد. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و ترکیب شمیایی آنها توسط طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نصب شده بر میکروسکوپ الکترونی مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج حاصل بیانگر این است که افزایش دمای ترسیب و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} در حمام آبکاری، همچنین کاهش دانسیته جریان و pH موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش، کاهش راندمان جریان کاتدی و افزایش سختی می‌شود. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد افزایش دما بدلیل ایجاد تنش پسماند در سطح منجر به بوجود آمدن ترک در پوشش می‌شود. همچنین با افزایش دانسیته جریان ساختار پوشش‌ها دانه ریزتر می‌شود و منجر به تشکیل حفره و خلل فرج می‌گردد و پوشش‌های حاصله ناهموارتر می‌شوند. بررسیهای انجام گرفته بر pH حمام نشان می‌دهد تنها پوشش حاصل در pH=۲ دارای سطحی متراکم و یکنواخت است. افزایش نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} در الکترولیت، نیز بدلیل اعوجاج در شبکه اتمی موجب ترد شدن پوشش حاصل می‌گردد.

واژه‌های کلیدی پوشش‌های آلیاژی Zn-Ni ، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی، راندمان جریان کاتدی.

Effect of Electrodeposition Parameters on Chemical Composition, Cathodic Current Efficiency, Hardness and Morphology of Zn-Ni Alloy Coatings

M. Tafreshi   S. R. Allahkaram   H. Farhangi

Abstract

Zn–Ni alloy coatings were electrodeposited from acidic sulphate baths. In this study, the effect of plating parameters and bath composition on the cathodic current efficiency, as well as hardness, morphology and chemical composition of the coatings were investigated. The morphology and chemical composition of the coatings were investigated using scanning electron microscopy equipped with EDAX analyzer. Results showed that surface morphology and chemical composition of the films were strongly dependent on the electrodeposition parameters. Ni content and hardness of the coatings were increased and the cathodic current efficiency was decreased by enhancing the bath temperature and Zn (II)/Ni (II) ratios, or reducing the current density and bath pH. Electron microscopy images showed that cracks appeared on the coatings surface with increasing temperature due to the high residual stress. In addition, the structure of the coatings became finer with increasing the current density, resulting in the formation of voids and porosities. Studies on the bath pH revealed that only the coatings which were deposited in baths with pH=2 had a dense and uniform surface. Moreover, increasing the Zn (II)/Ni (II) ratios in the bath caused brittleness of the coatings.

Keywords Zn-Ni Alloy Coating; Chemical Composition; Morphology; Cathodic Current Efficiency; Hydrogen Evolution.

---

* نسخهٔ نخست مقاله در تاریخ ۹٤/٤/۲ و نسخهٔ پایانی آن در تاریخ ۹٤/۱۱/۲۷ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد متالورژی، گروه مهندسی مواد، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران.

(۲) نویسندهٔ مسئول، استاد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.   Email : akaram@ut.ac.ir

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران.

DOI: 10.22067/ma.v0i29.47786

مقدمه

پوشش روی که بصورت گسترده برای محافظت فولاد استفاده می‌شود، به دو روش ممانعتی و گالوانیک مقاومت به خوردگی را افزایش می دهد. روش ممانعتی با ایجاد سد بین فولاد و محیط و روش گالوانیک به دلیل دارا بودن خاصیت فداشوندگی روی است [1-3]. با وجود مزایای بسیاری که پوشش‌های روی دارند به دلیل اختلاف پتانسیل بسیار بالای فلز روی نسبت به زمینه ی فولادی و در نتیجه انحلال بسیار سریع رسوب، روی را با فلزاتی مانند نیکل، آهن، کبالت، قلع به صورت آلیاژ رسوب می دهند تا اختلاف پتانسیل کم تر شود و مقاومت به خوردگی آن با حفظ خاصیت فدا شوندگی پوشش، بالاتر رود [4]. در این میان پوشش‌های آلیاژی روی–نیکل به دلیل مقاومت به خوردگی بالا و انعطاف پذیری زیاد و تردی هیدروژنی کم، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [5]. به دلیل خواص مناسب این پوشش‌ها کاربرد گسترده‌ای در صنایع خودروسازی، صنایع دریایی، هوافضا، نظامی، ساختمانی و الکترونیک دارند. آلیاژ روی–نیکل را می‌توان از انواع مختلف حمام ها مانند سولفاتی، کلریدی، سولفاماتی، پیروفسفاتی و سیانیدی، به‌روش آبکاری مستقیم یا آبکاری پالسی رسوب داد [6,7].

قازیف (Ghaziof) و همکارش تأثیرات دما، چگالی جریان، سرعت هم زدن، نسبت یون $Zn^{+۲}/Ni^{+۲}$ را بر خواص فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی پوشش‌های روی–نیکل آبکاری شده در حمام سولفاتی بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد افزایش نسبت یون $Zn^{+۲}/Ni^{+۲}$ در دمای بالاتر و چگالی جریان بالاتر در ترسیب، موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش می‌شود. همچنین مقدار نیکل در پوشش تأثیر زیادی در ساختار فاز، مورفورلوژی و میکروسختی دارد [8]. یونگ لی (Lee) و همکارانش در تحقیقی که بر روی حمام‌های قلیایی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در دمای کمتر از ۵۰ درجه سانتیگراد مقدار نیکل پوشش تقریبا ثابت است ولی بالاتر از دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با افزایش دما مقدار نیکل پوشش به شدت افزایش می‌یابد، که دلیل آن را افزایش سرعت حل شدن روی نسبت به نیکل بیان نموده‌اند [9]. کیائو (Qiao) و همکارانش، دریافتند که افزایش دمای آبکاری روی–نیکل منجر به تغییر از هم رسوبی غیر نرمال به نرمال می‌شود [10]. مهرجوئی و همکارانش تأثیر دانسیته جریان و pH بر درصد نیکل و راندمان جریان کاتدی در آبکاری آلیاژی روی–نیکل را بررسی کردند. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش دانسیته جریان، مقدار نیکل در پوشش ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. همچنین راندمان جریان کاتدی با افزایش دانسیته جریان کاهش می‌یابد. آنها معتقدند که در یک دانسیته جریان مشخصی که به "دانسیته جریان انتقال" موسوم است، سیستم هم-رسوبی آنامالوس (Anomalous) به نرمال تبدیل می-گردد. بررسی‌های آنها بر pH حمام آبکاری نیز بیانگر این است که با افزایش pH مقدار نیکل در پوشش و راندمان جریان احیای یون‌های فلزی در حمام کاهش می‌یابد [۱۱]. با توجه به تحقیقات انجام شده نتایج حاکی از آن است که مطالعات در زمینه اثرات پارامترهای حمام بر مورفولوژی و سختی به صورت گسترده‌ای انجام نشده است. در این پژوهش به بررسی تأثیر دمای حمام آبکاری، دانسیته جریان، pH و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} بر ترکیب شیمیایی، راندمان جریان، مورفولوژی و سختی پوشش پرداخته شد.

روش تحقیق

در این تحقیق از ورق فولادی St37 با ابعاد ۲×۲۵×۲۵ میلیمتر به عنوان زیرلایه استفاده شد. فرایند آماده سازی سطح نمونه شامل پرداخت نمونه با سنگ مغناطیسی، پولیش با سمباده از شماره ۱۲۰ تا ۲۰۰۰، استون شویی با دستگاه آلتراسونیک ۶۰ هرتز در دمای محیط به مدت ۵ دقیقه، چربی زدایی با چربی گیر صنعتی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه، اسید-شویی در محلول ۲۰٪ وزنی اسید کلریدریک در دمای محیط به مدت یک دقیقه شستشو با آب مقطر و خشک کردن بر روی آن انجام شد. برای انجام آبکاری ۱/۵×۱/۵ سانتیمتر از نمونه در معرض محلول قرار گرفته و مابقی با استفاده از وارنیش پوشانده شد تا توزیع جریان در تمام

قسمت‌های نمونه یکسان و نسبت آند به کاتد رعایت شود. آند مورد استفاده غیر مصرفی بوده و از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱٦L با نسبت یک به یک انتخاب شد. به منظور جلوگیری از اکسیداسیون سطح و افزایش چسبندگی، نمونه‌ها بلافاصله پس از آماده سازی وارد حمام آبکاری شدند.

برای پوشش‌دهی از یک دستگاه مولد جریان مستقیم استفاده شد. رسوب دهی الکتریکی از طریق حمام سولفاتی انجام شد. ترکیب حمام و شرایط آبکاری در جدول (۱) نشان داده شده است. با تغییر pH محلول، دانسیته جریان و نسبت اجزاء تشکیل دهنده حمام، سعی شد پوشش‌هایی با خواص بهینه تولید شود.. لازم به ذکر است سرفکتانت (Sodium Dodecyl Sulphate) که به مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر به حمام آبکاری اضافه شد، با کاهش انرژی سطحی موجب جدا شدن حباب‌های هیدروژن از سطح کاتد شده و در نتیجه احتمال وجود حفره در سطح پوشش کاهش می‌دهد. سختی‌سنجی نمونه‌ها توسط دستگاه اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز از سطح نمونه‌ها انجام شد. نیروی وارده معادل ۱۰ گرم و بمدت ۱۵ ثانیه اعمال گردید. مورفولوژی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و ترکیب شمیایی پوشش‌ها توسط آنالیزور طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نصب شده بر میکروسکوپ الکترونی بررسی شد.

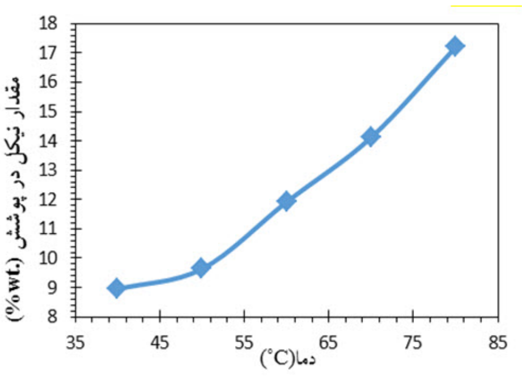
جدول ۱ ترکیبات شیمیایی و شرایط حمام آبکاری

ترکیب شیمیایی	مقدار
ZnSO4.7H2O (گرم بر لیتر)	۳۵-۱۷۰
NiSO4.7H2O (گرم بر لیتر)	۱۷۰
Na2SO4 (گرم بر لیتر)	۸۰
SDS (گرم بر لیتر)	۰/۱
شرایط آبکاری	
pH	۱-٤
دانسیته جریان (mA/cm^2)	۳۰-۷۰
دما (درجه سانتیگراد)	٤۰-۸۰

نتایج و بحث

اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر ترکیب شیمیایی پوشش

تأثیر دما. نمونه‌هایی در چگالی جریان ٤۰ mA/cm^2، pH=۲,٥، Ni^{2+}/Zn^{2+}=۲ و در دماهای ٤۰، ٥۰، ٦۰، ۷۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد توسط آبکاری الکتریکی پوشش داده شده‌اند. شکل (۱) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر آنالیز عنصری پوشش‌ها را نشان می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که افزایش دمای ترسیب منجر به افزایش درصد Ni در پوشش می‌شود. در ابتدا با افزایش دما تا دمای ٥۰ درجه سانتیگراد، مقدار نیکل به آرامی افزایش می‌یابد. با افزایش دما این روند سرعت بیشتری یافته و مقدار نیکل از مقدار ۱۱٪ به ۱۷٪ با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. افزایش درجه حرارت باعث رسوب بیشتر فلز نجیب‌تر در پوششهای آلیاژی می‌شود که علت این امر، نازکتر شدن لایهٔ نفوذی (کاهش پلاریزاسیون) و وابستگی پارامترهای سینتیکی با دما می‌باشد. با توجه به اینکه پتانسیل استاندارد روی ۷٦۳- میلی‌ولت و پتانسیل استاندارد نیکل ۲٥۰ میلی‌ولت است، فلز نجیب تر (نیکل) با ترجیح نسبت به فلز فعالتر یا روی راسب می شود [10].

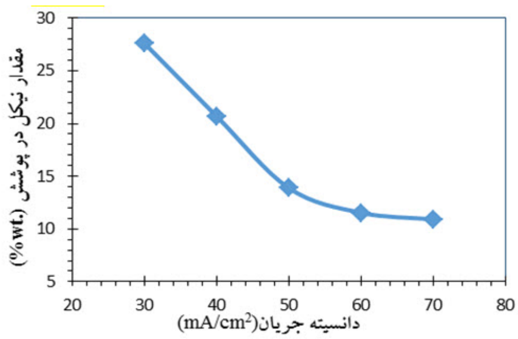


شکل ۱ نمودار تغییرات مقدار نیکل بر حسب دمای حمام آبکاری

از سوی دیگر تغییرات دما خواص هدایتی تحرک یون‌ها و سرعت نفوذ را افزایش داده، در نتیجه بر روی سینتیک احیاء یون‌ها نیز اثر می‌گذارد [12]. بنابراین با

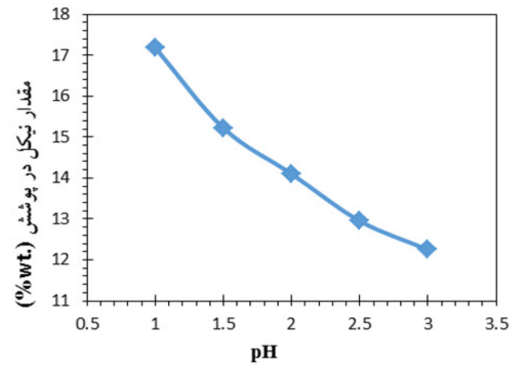
افزایش دمای محلول، میزان موبیلیته یون‌های فلزی بیشتر می‌شود و بموجب آن نرخ نفوذ یون‌ها افزایش می‌یابد. از این رو غلظت یون‌های فلزی نزدیک کاتد بیشتر شده و در نتیجه فلز نجیب با سهولت بیشتری ترسیب می‌شود [8].

تأثیر دانسیته جریان. نمونه‌هایی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد، pH=۲/۵، Ni^{2+}/Zn^{2+}=۲ و در چگالی جریان ۳۰، ۴۰، ۵۰، ٦۰ و ۷۰mA/cm^2 پوشش داده شده‌اند. شکل (۲) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دانسیته جریان بر درصد نیکل پوشش‌ها را نشان می‌دهد. هماطور که مشاهده می‌شود در دانسیته جریان‌های پایین مقدار نیکل در پوشش، بیشتر از دانسیته جریان‌های بالاست. در دانیسته جریان کم مکانیزم ترسیب از نوع آنامالوس پیروی می‌کند. با توجه به اینکه پتانسیل استاندارد روی کمتر از پتانسیل استاندارد نیکل است، بر اساس مکانیزم باقاعده فلر نجیب‌تر " نیکل" با ترجیح نسبت به فلز فعالتر " روی" راسب شود. بنابراین ترسیب از مقدار نیکل بیشتری برخوردار است. با افزایش دانسیته جریان مقدار نیکل به طور ناگهانی در پوشش کاهش می‌یابد، به طوریکه مقدار آن در پوشش از مقدار نسبی در حمام کمتر است. بنابراین از مکانیزم "باقاعده" پیروی نمی‌کند و مکانیزم ترسیب به "آنامالوس" تغییر می‌یابد. چگالی جریانی را که در آن درصد فلزات در رسوب آلیاژی دقیقا برابر با درصد یون‌های فلزات اصلی در الکترولیت بوده و پس از آن نوع مکانیزم ترسیب تغییر می‌کند، بعنوان چگالی جریان انتقالی در نظر می‌گیرند [4]. براساس مکانیزم آنامالوس افزایش دانسیته جریان منجر به افزایش فلز فعالتر" روی" می‌شود. علت این امر را می‌توان به کاهش اور پتانسیل احیای یون هیدروژن نسبت داد [13]. به موجب آن احیای هیدروژن سهولت یافته و در نتیجه pH موضعی سطح کاتد افزایش می‌یابد. این امر سبب تشکیل لایه هیدروکسید روی سطح کاتد شده و موجب جلوگیری از نشستن و تخلیه الکتریکی فلز نجیب‌تر می‌شود، در نتیجه درصد نیکل در پوشش کاهش می‌یابد [10,14].

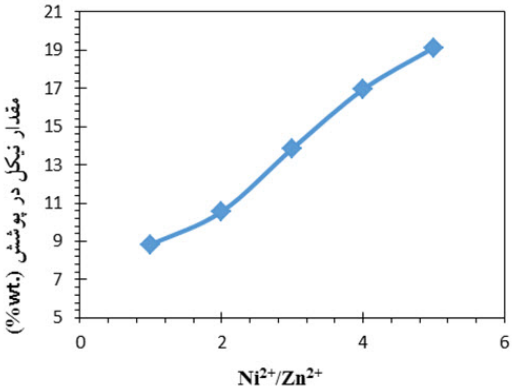


شکل ۲ نمودار تغییرات درصد نیکل بر حسب دانسیته جریان

تأثیر PH. نمونه‌هایی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد، چگالی جریان ٤۰mA/cm^2 ، Ni^{2+}/Zn^{2+}=۲ و در pH برابر با ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ توسط آبکاری الکتریکی پوشش داده شده‌اند. شکل (۳) بیانگر نتایج مربوط به تغییرات مقدار نیکل برحسب pH (در بازه ۱ تا ٤) است. هماطور که مشاهده می‌شود با افزایش pH، مقدار نیکل در پوشش کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به تئوری HSM (Hydroxide Suppression Mechanism) نسبت داد. بر- اساس این تئوری با افزایش pH، غلظت OH^- در فصل مشترک الکترود افزایش می‌یابد که منجر به تشکیل هیدروکسید روی بر سطح کاتد می‌شود [13]. رسوب هیدروکسید فلز فعال‌تر در کاتد از تخلیه الکتریکی فلز نجیب تر جلوگیری می‌کند. بنابراین افزایش pH در الکترولیت منجر به کاهش مقدار نیکل در پوشش می‌شود. همچنین بررسی‌های چشمی نشان داد که در pH کمتر از یک، پوشش سطح قطعه را به طور کامل نپوشانده و همچنین در pH بالاتر از ٤، پوشش کیفیت ظاهری نامناسب داشته است و به رنگ سیاه در آمده است.



شکل ۳ نمودار تغییرات درصد نیکل بر حسب pH حمام آبکاری



شکل ٤ نمودار تغییرات درصد نیکل بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} در حمام آبکاری

تأثیر نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} نمونه‌هایی در دماهای ۵۰ درجه سانتیگراد، چگالی جریان با ۱، ۲، ۳، ٤ و ۵ توسط آبکاری الکتریکی پوشش داده شده‌اند. شکل (٤) نتایج حاصل از تأثیرات نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} بر مقدار نیکل در پوشش روی–نیکل را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش این نسبت، مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد علت این امر را میتوان به رقابت ترسیب بین یون Zn^{2+} و Ni^{2+} نسبت داد. از آنجایی که احیای واکنش Ni^{2+} دارای پتانسیل کمتری نسبت به Zn^{2+} است، با افزایش نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} مقدار بیشتری از الکترون‌های موجود در سطح کاتد صرف انجام واکنش احیای Ni^{2+} می‌گردد. از این رو واکنش احیای Ni^{2+} با سهولت و سرعت بیشتری انجام گرفته و موجب نفوذ بیشتر Ni^{2+} در سطح کاتد شده و در نتیجه مقدار نیکل در پوشش افزایش می‌یابد [15].

اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر راندمان جریان کاتدی

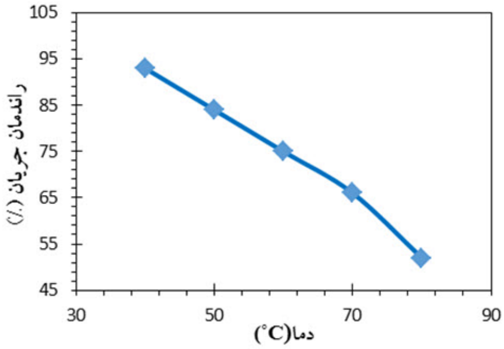
تأثیر دما. شکل (۵) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما بر راندمان جریان کاتدی را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است راندمان جریان آبکاری به کمک رابطه (۱) بدست می‌آید [14]:

$$J_k S t\eta = Z[(m_{Zn} / M_{Zn}) + (m_{Ni} / M_{Ni})] \qquad (۱)$$

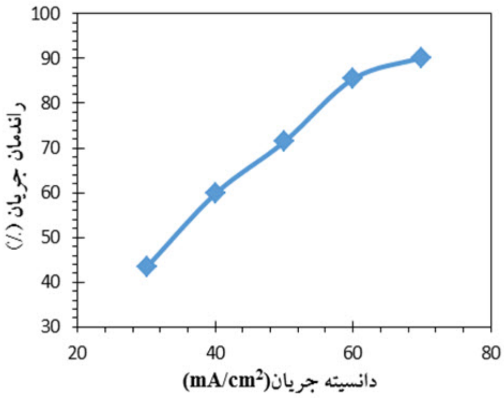
که در آن J_k دانسیته جریان S ، سطح کاتد در معرض آبکاری، t زمان آبکاری، η راندمان جریان، z بار یون‌های فلزی، F ثابت فارادی(۹٦۵۰۰ C/mol) ، m_{Zn} و m_{Ni} به ترتیب وزن روی و نیکل در پوشش و M_{Zn} و M_{Ni} و وزن اتمی روی و نیکل است.

همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود افزایش دمای ترسیب منجر به کاهش راندمان جریان کاتدی می‌شود. دلیل آن را می‌توان تصاعد بیش از حد هیدروژن با افزایش دمای ترسیب دانست. بالارفتن دمای آبکاری موجب کاهش اورپتانسیل احیای یون هیدروژن در سطح کاتد شده ، در نتیجه میزان احیای هیدروژن در سطح کاتد افزایش یافته و از این رو تأثیر زیادی بر مشخصات ظاهری پوشش، نرخ نشست و راندمان جریان کاتدی دارد [8,۱۱].

تأثیر دانسیته جریان. در شکل (٦) نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دانسیته جریان آورده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در دانسیته جریان های پائین واکنش احیای یون هیدروژن با سرعت بیشتری نسبت به یون‌های دیگر صورت می‌گیرد، بنابراین احیای Zn^{2+} به کندی انجام می‌شود و به تبع آن راندمان جریان کاتدی کم است. با افزایش دانسیته جریان، مقدار انرژی الکتریکی در دسترس برای احیای یون فلزی و ولتاژ اضافی احیای یون هیدروژن روی سطح افزایش می‌یابد در نتیجه سرعت واکنش احیای یون فلزی روی افزایش یافته که موجب افزایش راندمان جریان کاتدی می‌شود [14].



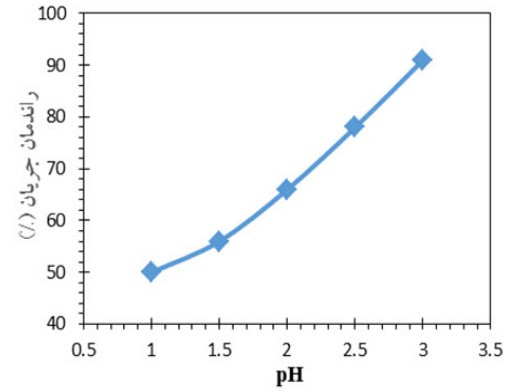
شکل ۵ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دمای حمام آبکاری



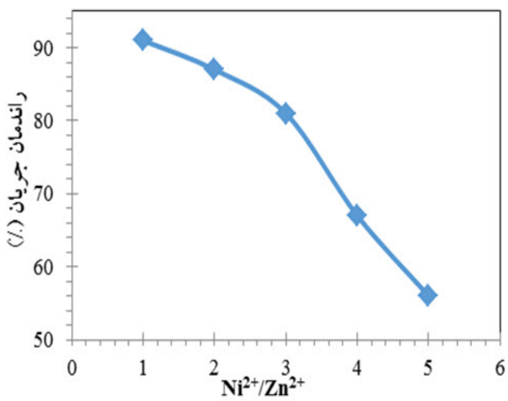
شکل ٦ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب دانسیته جریان

تأثیر pH با توجه به شکل (۷) با افزایش pH راندمان جریان کاتدی افزایش یافته است. علت این امر را می‌توان به کاهش غلظت یون هیدروژن اطراف سطح کاتد با افزایش pH نسبت داد. ترسیب فلزات و احیای هیدروژن واکنش‌های رقیب در سطح کاتد هستند و قسمتی از جریان اعمالی صرف احیای هیدروژن در سطح کاتد می‌شود. با افزایش pH غلظت هیدروژن در محلول و در نتیجه احیای ان کاهش یافته و راندمان جریان کاتدی افزایش می‌یابد.

تأثیر نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+}. شکل (۸) تغییرات مقدار نیکل در حمام را بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} نشان می‌دهد. با توجه به شکل با افزایش این نسبت راندمان جریان کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به افزایش Ni^{2+} در الکترولیت نسبت داد. به موجب آن مقدار نیکل در پوشش افزایش یافته و همچنین تصاعد هیدروژن افزایش می‌یابد [8]. در نتیجه واکنش احیایی Zn^{2+} به کندی انجام گرفته و راندمان جریان کاهش می‌یابد.



شکل ۷ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب pH حمام آبکاری



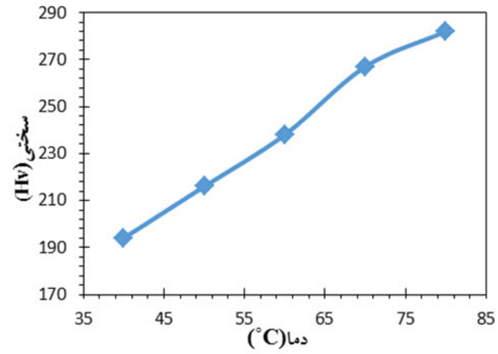
شکل ۸ نمودار تغییرات راندمان جریان کاتدی بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} حمام آبکاری

اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر سختی پوشش

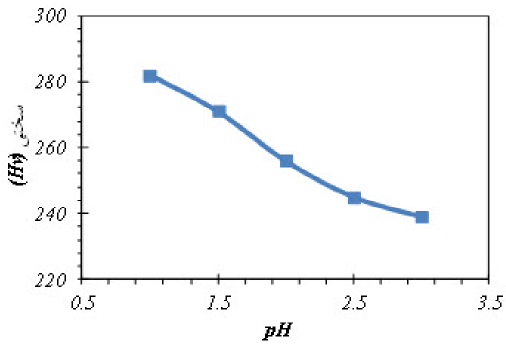
شکل‌های (۹) تا (۱۲) نتایج حاصل از تأثیر پارامتر دما، دانسیته جریان، pH و نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} را بر سختی پوشش‌ها نشان می‌دهند. لازم ذکر است ضخامت تمامی پوشش‌ها بین ۲۸–۳۰ میکرومتر می‌باشد. با توجه

به سختی نیکل و روی که توسط دستگاه سختی سنجی به ترتیب ۳٦۸ و ٤۵ ویکرز اندازه‌گیری شده است، افزایش درصد نیکل در پوشش سختی آن افزایش می‌یابد.

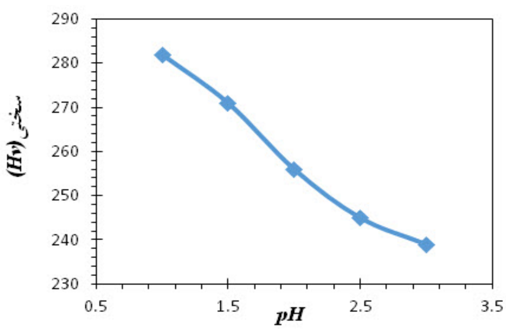
با توجه به نتایج به‌دست آمده در قسمت‌های قبل، با افزایش دما و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} یا کاهش دانسیته جریان و pH مقدار نیکل در پوشش‌ها افزایش یافته و به تبع آن سختی نیز بیشتر می‌شود.



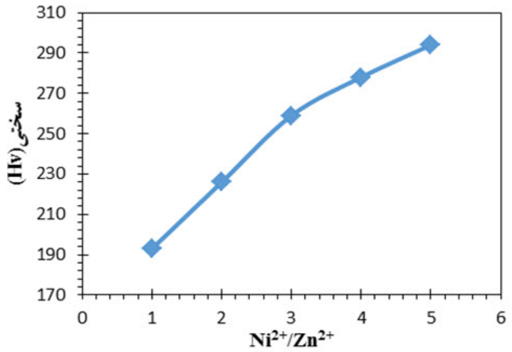
شکل ۹ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دمای حمام آبکاری



شکل ۱۰ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دانسیته جریان



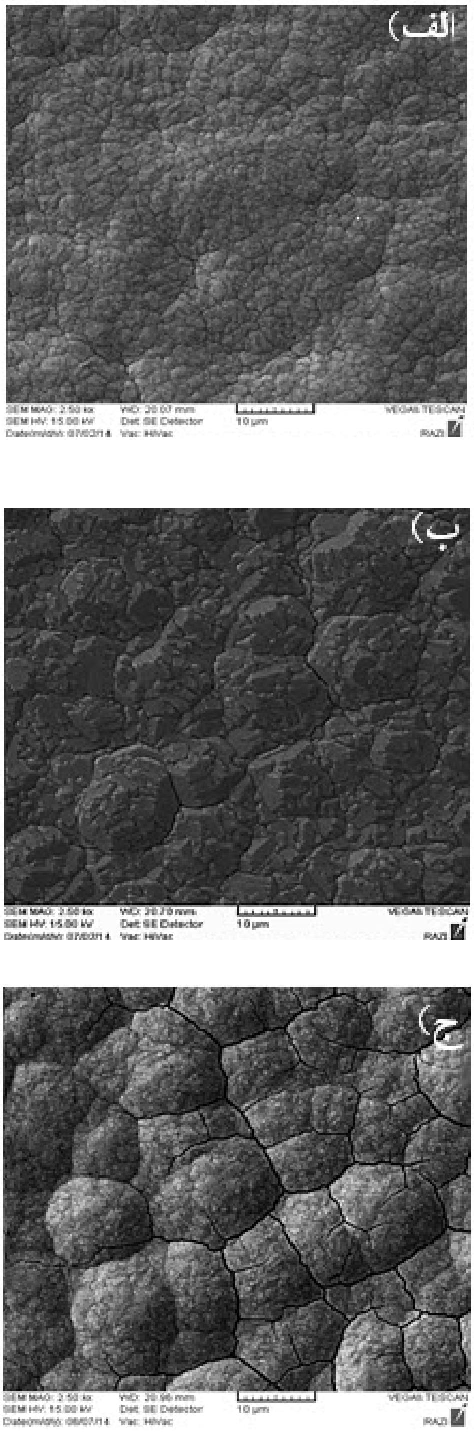
شکل ۱۱ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب دانسیته جریان



شکل ۱۲ نمودار تغییرات سختی پوشش بر حسب نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+}

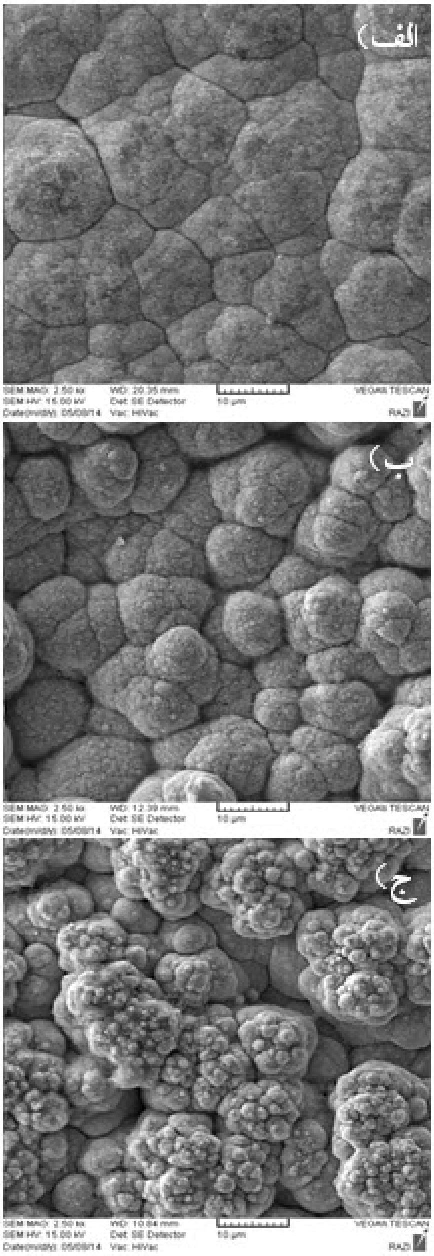
اثر پارامترهای حمام و آبکاری بر مورفولوژی پوشش ها

تأثیر دما. شکل (۱۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های روی-نیکل حاصل از آبکاری در دماهای ٤۰، ٦۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. واضح است که دمای ترسیب تاثیر زیادی بر مورفولوژی پوشش‌های آلیاژی روی-نیکل دارد. با افزایش دما ناهمواری‌های سطحی افزایش یافته و مورفولوژی پوشش دانه درشت‌تر می‌شود. در دمای پایین واکنش احیای H^{+} با سرعت کمتری انجام می‌شود، در نتیجه مواضع در دسترس برای احیای یون‌های فلزی بیشتر می‌شود. این موضوع سبب می‌شود تعداد جوانه-های روی سطح کاتد بیشتر شده و سرعت رشد کمتر شود و در نتیجه ساختار دانه ریزتر شود. در دمای بالا دانه درشتر بودن ساختار را می‌توان به تعداد کم جوانه‌های تشکیل شده بدلیل تصاعد بالای هیدروژن روی سطح کاتد نسبت داد. این امر موجب به دام افتادن اتم‌های هیدروژن در دمای بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد درپوشش می‌شود که متعاقبا تنش پسماند در سطح پوشش افزایش یافته و موجب بوجود آمدن ترک در سطح می‌شود (شکل ۱۳ -ج). از سوی دیگر افزایش دمای محلول موجب کاهش ضخامت لایه نفوذی و در نتیجه افزایش نفوذ می-شود که موجب تولید دانه های درشت تولید می‌شود [17].



شکل ۱۳ مورفولوژی پوشش روی-نیکل حاصل از دمای الف) ۴۰، ب) ۶۰، ج) ۸۰ درجه سانتیگراد

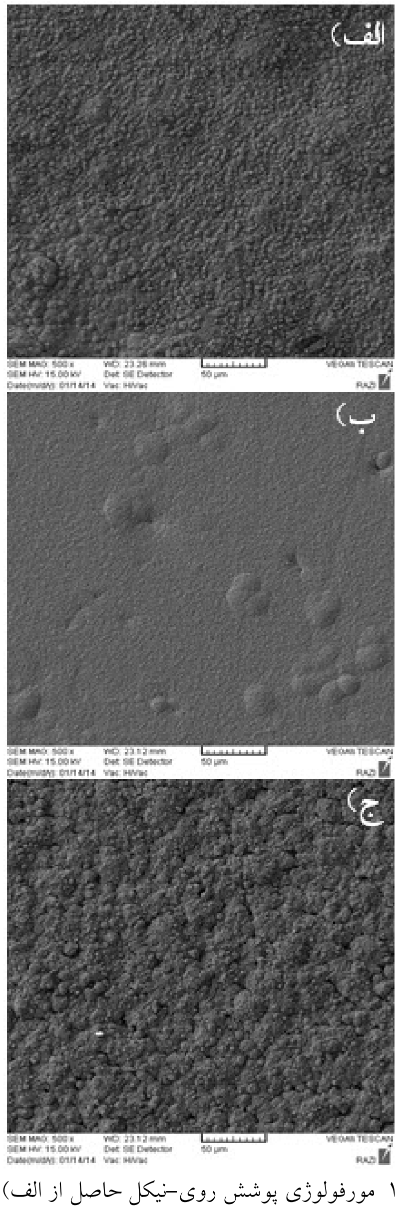
اثر دانسیته جریان. شکل (۱۴) مورفولوژی پوشش‌های روی-نیکل حاصل از چگالی جریان ۲۰، ۴۰ و ۶۰mA/cm^2 را نشان می‌دهد. با افزایش دانسیته جریان اندازه دانه‌های پوشش ریزتر شده، اما پوشش ناهموارتر می‌شود. در دانسیته جریان‌های کم اور پتانسیل احیای یون هیدروژن روی سطح زیر لایه فولادی کم است و واکنش احیای این یون با سرعت بالایی انجام می‌شود. در نتیجه مواضع در دسترس برای جوانه‌زنی روی سطح کم شده و جوانه‌های تشکیل شده رشد می‌کند و ساختار دانه درشت می‌شود.



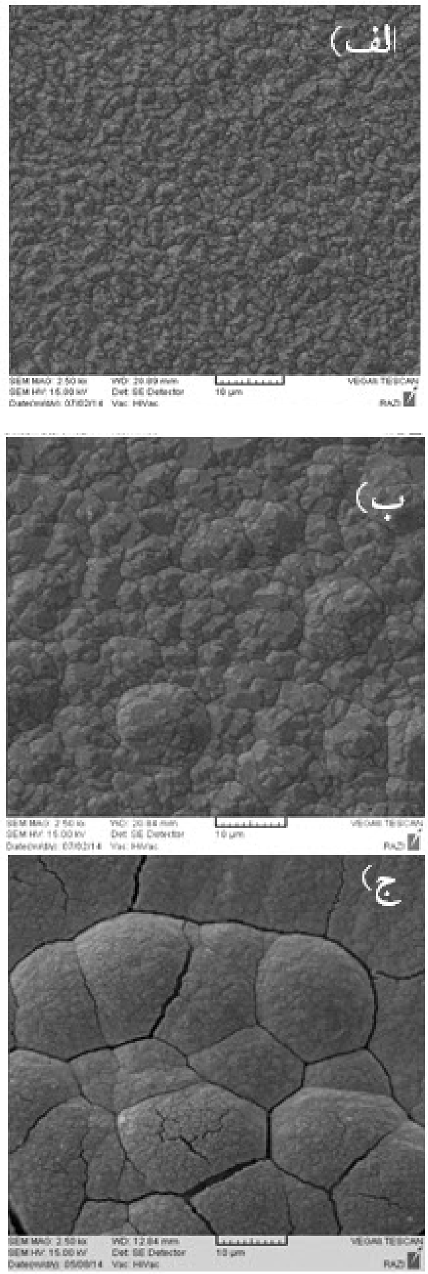
شکل ۱۴ مورفولوژی پوشش های روی-نیکل حاصل از چگالی جریان الف) ۲۰A/cm^2، ب) ۴۰mA/cm^2، ج) ۶۰mA/cm^2

با افزایش دانسیته جریان، احیای مشکل‌تر یون‌های هیدروژن موجب افزایش سرعت رسوب گذاری شده و در نتیجه مواضع در دسترس برای احیای یون‌های فلزی (جوانه زنی) بیشتر شده، از این رو ساختار پوشش‌ها دانه ریزتر می‌شود. با افزایش اور پتانسیل پوشش‌های حاصله ناهموارتر می‌شوند که علت ناهمواری را می‌توان به افزایش سرعت احیای یون‌های فلزی و رسوب گذاری، نسبت داد. در این شرایط اتم‌ها فرصت کافی برای پیدا کردن جای مناسب نداشته و تعداد لایه‌های در حال رشد افزایش می‌یابد و همزمان چندین لایه با هم رشد کرده و موجب ایجاد پستی و بلندی شده و ساختار به صورت گل کلمی در می آید . یافته‌های بیان شده با برسیهای صورت گرفته توسط دیگر محققین نیز مطابقت دارد [10]. همچنین برخی از لایه‌ها با سرعت بیشتری رشد کرده و زودتر به هم می‌رسند که منجر به تشکیل حفره و خلل فرج می‌گردد. همچنین برخی از لایه‌ها با سرعت بیشتری رشد کرده و زودتر به هم می‌رسند که منجر به تشکیل حفره و خلل فرج می‌گردد.

اثر pH شکل (۱۵) مورفولوژی پوشش روی–نیکل حاصل از pH برابر با ۱، ۲ و ٤ را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، در محیط‌های اسیدی (pH=۱)، به دلیل تصاعد بالای هیدروژن، ملکلول‌های تولید شده فرصت کافی برای خروج از سطح کاتد را نداشته و در سطح پوشش محبوس شده و در نتیجه پوشش حاصل ناهموار، غیر یکنواخت و دارای خلل و فرج خواهد بود. با افزایش pH به ٤ از سرعت واکنش احیای هیدروژن کاسته شده و واکنش احیای یون روی با سهولت بیشتری انجام می‌شود. از این رو مقدار روی در پوشش افزایش یافته و در نتیجه هیدروکسید روی در سطح کاتد تشکیل می‌شود که موجب ناهمواری، غیر یکنواختی ومتخلخل بون سطح می‌گردد [10,13]. از طرف دیگر افزایس سرعت احیای یون‌های فلزی سبب می‌گردد تا سرعت جوانه‌زنی بر سرعت رشد غلبه کرده و مواضع در دسترس برای جایگزینی جوانه‌های بوجود آمده کم است و این موضوع سبب می‌شود جوانه‌ها رشد یکسانی نداشته و سطح ناهموار گردد. همچنین رشد ناهمسان جوانه‌ها موجب بوجود آمدن حفره و تخلخل می‌شود. همانطور که در شکل (۱۵–ب) مشاهده می‌شود، پوشش‌های بدست آمده در pH=۲ دارای سطحی متراکم و یکنواخت است. علت آن را میتوان متناسب بودن سرعت جوانه‌زنی و رشد دانست .



شکل ۱۵ مورفولوژی پوشش روی–نیکل حاصل از الف) pH = ۱ ، ب) pH = ۲ ، ج) pH = ٤



شکل ۱۶ مورفولوژی پوشش روی–نیکل حاصل از غلظت الف) ۱=Ni^{2+}/Zn^{2+} ، ب) ۲ = Ni^{2+}/Zn^{2+} ، ج) ۵ = Ni^{2+}/Zn^{2+}

تأثیر نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+}. در شکل (۱۶) مورفولوژی پوشش‌های روی–نیکل حاصل از آبکاری در حمام‌هایی با نسبت‌های Ni^{2+}/Zn^{2+} برابر با ۱، ۲ و ۵ را نمایش داده شده است . در نسبت‌های پائین غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} ساختار به صورت ریز دانه است. علت این امر را می‌توان به اورپتانسیل بالای احیای H^+ روی سطح زیر لایه دانست. در نسبت‌های پایین، به‌دلیل حضور غلظت‌های بالای سولفات روی در حمام، واکنش احیای Zn^{2+} با سهولت بیشتری نسبت به دیگر واکنش‌ها صورت می‌گیرد. از آنجایی که واکنش احیای H^+ رقیب واکنش احیای Zn^{2+} می‌باشد، تصاعد هیدروژن به کندی انجام می‌شود. بنابراین مواضع جوانه‌زنی زیادی برای احیای یون فلزی وجود داشته و ساختار ریزدانه می‌شود.

با افزایش این نسبت و کاهش غلظت Zn^{2+} در الکترولیت، اورپتانسیل احیای Zn^{2+} افزایش می‌یابد و در مقابل اورپتانسیل احیای Ni^{2+} و H^+ کاهش یافته و واکنش احیای آنها با سرعت بیشتری نسبت به Zn^{2+} انجام می‌شود. بنابراین با افزایش احیای H^+ در سطح کاتد، مواضع در دسترس برای جوانه‌زنی کاهش یافته و در نتیجه جوانه‌های کمی که وجود دارند فرصت رشد می‌یابند که منجر به درشت‌دانه شدن ساختار می‌گردد. همچنین به‌دلیل محبوس شدن هیدروژن در پوشش، تنش پسماند در پوشش‌حاصل افزایش یافته و موجب بوجود آمدن ترک می‌گردد. از سوی دیگر با افزایش نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} با کاهش مقدار Zn^{2+} در الکترولیت، مقدار نیکل نیز در پوشش افزایش یافته که بدلیل ساختار بلوری و اعوجاج در شبکه اتمی موجب بوجود آمدن ترک و ترد شدن پوشش حاصل می‌گردد [۱۸].

نتیجه گیری

۱. افزایش دما و نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+}، همچنین کاهش pH و دانسیته جریان درحمام آبکاری موجب افزایش مقدار نیکل در پوشش می شود .

۲. راندمان جریان بالا زمانی حاصل میشود که دمای آبکاری و نسبت Ni^{2+}/Zn^{2+} پایین بوده و در مقابل pH حمام و دانسیته جریان بالا باشند.

۳. پوشش‌های ترسیب شده در pH و دانسیته جریان بالا با وجود افزایش راندمان جریان از کیفیت مناسب

برخوردار نبوده و این شرایط منجر به سوختگی پوشش حاصل می‌گردد.

٤. افزایش دما و نسبت غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} ، از سوی دیگر کاهش دانسیته جریان و pH افزایش سختی را در پوشش به همراه دارد.

٥. دمای بیش از ۷۰ درجه سانتیگراد بدلیل تصاعد هیدروژن و بوجود آمدن تنش پسماند در پوشش همچنین نسبت بالایی از غلظت Ni^{2+}/Zn^{2+} موجب بوجود آمدن ترک و ترد شدن پوشش حاصل می‌گردد.

٦. پوشش‌های بدست آمده در pH=۲ دارای سطحی متراکم و یکنواخت است.

٧. افزایش دانسیته جریان موجب دانه ریزتر شدن ساختار می‌گردد، این در حالی است که پوشش‌های حاصله دارای سطحی ناهموار هستند.

مراجع

1. Marder A., "The metallurgy of zinc-coated steel", *Progress in materials science*, Vol. 45, pp. 191-271, (2000).
2. Boshkov N., "Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 77-84, (2005).
3. Crotty D., "Zinc alloy plating for the automotive industry", *Metal Finishing*, Vol. 94, pp. 54-58, (1996).
4. Sorkhabi H.A., Hagrah A., Ahmadi N.P., Manzoori J., ”Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloridebath using direct and pulse current”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 140, pp. 278-283, (2001).
5. Conde A., Arenas M.A., de Damborenea J.J., "Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1489–1497, (2011).
6. Wilcox G.D., Gabe D.R., "Electrodeposited zinc alloy coatings", *Corrosion Science*, Vol. 35, pp. 1251–1258, (1993).
7. Brenner A., "Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice", Chap. 1, Academic Press, New York, (1963).
8. Ghaziof S., Gao W., "Electrodeposition of single gamma phased Zn–Ni alloy coatings from additive-free acidic bath", *Applied Surface Science*, Vol. 311, pp. 635–642, (2014).
9. Lee H.Y., Kim S.G., "Characteristic of Ni deposition in an alkaline bath for Zn-Ni depositional steel plates", *Surface and Coating Technology*, Vol. 135, pp. 69-74, (2000).
10. Qiao X., Li H., Zhao W., Li D., "Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickle alloy coatings", *Electrochimica Acta*, Vol. 89, pp. 771– 77, (2013).

۱۱. مهرجوئی م.، مدرس ح.، سرابی ع. ،"بررسی برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آلیاژی Ni -Zn ایجاد سده در حمام‌های اسیدی"، *علوم پایه و مهندسی کاربردی*، ج. ٥٦، صفحه ۱۲۲۰–۱۲۲۹، (۱۳۸۳).

12. Alfantazi A.M., Erb U., "Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coatings", *Corrosion Engineering*, Vol. 52, pp. 880-888, (1996).

13. Nakano H., Arakawa S., Takada Y., Oue S., Kobayashi S., "Electrodeposition Behavior of a Zn-Ni Alloy in an Alkaline Zincate Solution", *Materials Transactions*, Vol. 53, No. 11, pp. 1946-1951, (2012).
14. Muller C., Saret M., Benballa M., "Complexing agent for a Zn-Ni alkaline bath", *Journal of Electroanalytical Chemistry,* Vol. 519, pp. 85-92, (2002).
15. Lehman E.B., Ozgaa P., Swiatek Z., Lupi C., "Electrodeposition of Zn–Ni protective coatings fromsulfate –acetate baths", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 151 –152, pp. 444–448, (2002).
16. Tian L., Xu J., Xiao S., "The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition", *Vacuum*, Vol. 86, pp. 27-33, (2011).
17. Abdelrehim S.S., Fouad E.E., Abdelwahab S.M., "Electroplating of zinc–nickel binary alloys from acetate baths", *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 1413, (1996).
۱۸. پولادی س. ، شریعت م.ح.، بحرالعلوم م.، "لایه نشانی آلیاژ Ni-Zn-P و نانو کامپوزیت Ni-Zn-P/nano SiC از یک حمام جدید به روش آبکاری الکتریکی و بررسی ویژگی‌های خوردگی آن"، *مجله‌ی مواد نوین*، جلد ۲، شماره ۲، صفحه ۷۲، (۱۳۹۰).